

⑫ 公開特許公報(A) 平1-247466

⑤ Int.Cl.⁴

C 09 B 53/00

識別記号

庁内整理番号

A-8217-4H

④③ 公開 平成1年(1989)10月3日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

④ 発明の名称 インドアニリン系染料の製造法

②① 特 願 昭63-75406

②② 出 願 昭63(1988)3月28日

⑦⑫ 発 明 者 堀 井 松 一 京都府長岡京市開田1丁目6番6号 三菱製紙株式会社京都工場内

⑦⑫ 発 明 者 大 橋 稔 京都府長岡京市開田1丁目6番6号 三菱製紙株式会社京都工場内

⑦⑫ 出 願 人 三菱製紙株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

明 細 書

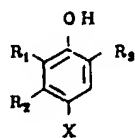
1. 発明の名称

インドアニリン系染料の製造法

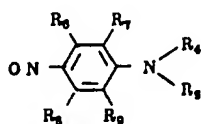
2. 特許請求の範囲

(1) 下記一般式(I)で表わされる化合物と一般式(II)で表わされるP-ニトロソアニリン類とを中性条件下で縮合させる事を特徴とする一般式(III)で表わされるインドアニリン系染料の製造方法。

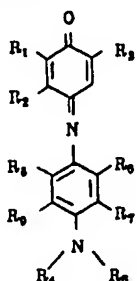
一般式(I)



一般式(II)



一般式(III)



[上記各式に於て、 R_1 、 R_2 は水素原子またはアルキル基を表わす。また、 R_1 と R_2 は連結して置換されていてもよい6員の炭素環を形成してもよい。 R_3 はスルホ基、カルボキシ基または $-CONHR$ (R はアルキル基、ヒドロキシ基、アリール基または複素環残基を示す)を表わし、 R_4 、 R_5 は、同じであっても異っていてもよく、アルキル基またはアラルキル基を表わし、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 は水素原子アルキル基、アルコキシ基またはスルホ基を表わす。 X は一般式(II)のP-ニトロソアニリン類と結合する際に離脱する原子または基を表わす。]

3. 発明の詳細な説明

(A) 産業上の利用分野

本発明は、ハロゲン化銀写真感光材料に有用な化合物であるインドアニリン系染料の製造法に関するものである。

(B) 従来技術及びその問題点

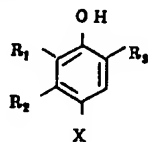
従来インドアニリン系染料の合成法として最も良く利用される方法としては、特公昭44-16

593及び特開昭50-100116等に記載されているように、後述する一般式(I)で表わされる化合物とP-フェニレンジアミン類とを塩基と酸化剤(例えば、ハロゲン化銀、過硫酸アルカリ、フェリシアン酸塩等)の共存下で酸化縮合させることによって合成している。しかし、この合成条件に用いる酸化剤は、高価である酸化剤(例えば、ハロゲン化銀を用いた場合)、廃液処理等で充分な公害上の配慮の必要な酸化剤(例えば、フェリシアン酸塩の場合)また染料の種類によっては精製を繰返し行なわなければ目的の染料を単離できなかったり、後処理中熱により目的の染料が分解する酸化剤(例えば、フェリシアン酸塩、過硫酸アルカリの場合)を必要とする等の欠点がある。又、原料のP-フェニレンジアミン類を合成するのに還元工程が入るので工程数が増える。

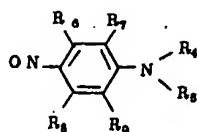
他、Bull. acad. sci. U. R. S. S., Olasso sci. chim. 1945, 261-70に記載されているように、フェノール又は1-ナフトール類とP-ニトロソジアルキルアニリン類とを塩基(例えば、

本発明は、次の方法により達成された。すなわち、下記一般式(I)で表わされる化合物と一般式(II)で表わされる化合物と一般式(III)で表わされるP-ニトロソアニリン類とを中性条件下で縮合させることにより、目的とする一般式(IV)で表わされるインドアニリン系染料を高純度、高収率で得ることができるものである。

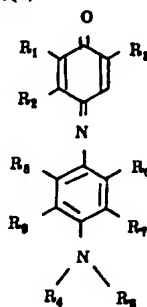
一般式(I)



一般式(II)



一般式(III)



炭酸ソーダー)の存在下アルコール中縮合させる方法、又、工業化学雑誌57巻291-3頁(昭和29年)に記載されているように対応するアミンとP-ニトロソフェノールとの硫酸による縮合等によって合成している。しかし、これら合成法では、置換基の種類によっては、収率が悪かったり、反応がほとんど進まなかったり、又、硫酸のような劇物を使用しなければならなかったりする不都合があった。

これらのことからインドアニリン染料が高価なものとなり、工業的に利用する一般的合成法としては問題があった。

そのため、より高収率で簡便な新しい反応条件を検討する必要があった。

(a) 発明の目的

本発明の目的は、インドアニリン系染料の製造に関し、簡便な反応条件で煩雑な精製手段を必要とせず、工業的に利用できる一般的製造法を提供することにある。

(b) 発明の構成

上記各式に於て、 R_1 、 R_2 は水素原子またはアルキル基(例えば、メチル基、エチル基等)を表わす。また R_1 と R_2 は連結して置換されていてもよい6員の炭素環を形成してもよい。 R_3 は、スルホ基、カルボキシ基、または $-OONHR[R_4]$ はアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、スルホメチル基、スルホエチル基、スルホプロピル基、スルホブチル基、スルホペンチル基、カルボキシメチル基、カルボキシエチル基、カルボキシブチル基、ベンジル基、フェネチル基、カルボキシベンジル基等)ヒドロキシ基、アリール基(例えば、フェニル基、スルホフェニル基、ジスルホフェニル基、ジクロルスルホフェニル基、カルボキシフェニル基、ジカルボキシフェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、クロルフェニル基等)または、複素環基(例えば、ビリジル基、トリアゾリル基、チアジアゾリル基等)を示す]を表わし、 R_4 、 R_5 は、同じであっても異なってもよく、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、ブ

チル基、シアノニチル基、ヒドロキシエチル基、スルホメチル基、スルホエチル基、スルホプロピル基、スルホブチル基、スルホベンチル基、カルボキシメチル基、カルボキシエチル基、カルボキシプロピル基、メタンスルホニルアミノエチル基、ベンジル基、フェネチル基、スルホベンジル基等)を表わし、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は、水素、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、ブチル基、シアノエチル基、ヒドロキシエチル基等)、アルコキシ基、(例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、スルホエトキシ基、スルホプロポキシ基、スルホブトキシ基等)またはスルホ基を表わす。Xは、一般式(II)のp-ニトロソアニリン類と結合する際、離脱する原子(例えば、水素原子、ハロゲン原子等)または基(例えば、スルホ基、スルフィニル基、アリールアゾ基、アルキルチオ基、アリールチオ基等)を表わす。又、これら置換基においてスルホ基あるいはカルボキシ基はアルカリ金属塩(例えば、ナトリウム塩、

カリウム塩等)、アンモニウム塩のような塩を形成してもよい。

本発明において、中間体原料としての上記一般式(I)および一般式(II)の化合物中、置換基として、カルボキシ基又はスルホ基を持っている化合物は、アンモニウム塩(例えば、トリエチルアンモニウム塩、n-トリブチルアンモニウム塩等)として用いるのが好ましい。

本発明で使用する溶媒は、一般式(I)の化合物と一般式(II)のp-ニトロソアニリン類を溶解する性質を有する溶媒を用いて行うことが好ましい。このような溶媒としては、アルコール類(例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール等)、エチレングリコールモノアルキルエーテル類(例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等)、アミド類(例えば、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等)、水または、これらの混合溶媒等が上げられる。

また反応温度は、用いる溶媒の沸点で行ない、

特に100℃以下で行うのが好ましい。

また、反応に用いられる各成分の割合は特に限定されるものではなく、通常は一般式(I)の化合物1モルに対し一般式(II)のp-ニトロソアニリン類を1~2モル程度用いるのが好ましい。

また、置換基としてカルボキシ基又はスルホ基を持っている化合物を用いる場合は、等量モルのトリエチルアミン、n-トリブチルアミン等を用いるのが好ましい。

反応時間は、1時間から10時間が好ましい。

本発明のインドアニリン系染料において、スルホ基あるいはカルボキシ基はアルカリ金属塩(例えば、ナトリウム塩、カリウム塩等)、アンモニウム塩(例えば、トリエチルアンモニウム塩、トリブチルアンモニウム塩等)のような塩を形成してもよい。これらの塩は常法にしたがって容易に得ることができる。例えば、該染料のカリウム塩は染料溶液に酢酸カリウム等のメタノールまたは水溶液を加え析出させることにより容易に得られる。

本発明製造法の特徴は、酸化剤、酸、塩基等を用いないため、反応操作が簡便で、低温、短時間で反応がスムーズに進み副反応生成物がほとんど生成しない。

このため後処理方法として、繰返し再結晶したり、カラムクロマト等煩雑な精製手段が必要でないこと、スケールアップが容易であること等多くの利点を持っている。

本発明の方法を実施例によって以下に説明するが、これはその一例にすぎないものであって、本発明は何等これらに限定されるものでない。

実施例1

2-フェニルカルバモイル-1,4-ナフトキノ-4-〔4-(N,N-ジエチル)アミノフェニル〕イミンの合成: 2-フェニルカルバモイル-1-ナフトール2.6g(0.01モル)とN,N-ジエチル-p-ニトロソアニリン1.8g(0.01モル)の混合物をメタノール100mlに溶かし、加熱還流5時間した。反応終了後室温迄放冷し、析出物をろ取し、メタノールで洗浄した後、乾燥

した。収量は3.4g(80%)であった。

$\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_3\text{OH}}$ 692nm

実施例 2.

2-(4-スルホフェニルカルバモイル)-1,4-ナフトキノン-4-{4-(N,N-ジエチル)アミノフェニル}イミン-カリウム塩の合成:

2-(4-スルホフェニルカルバモイル)-1-ナフトールトリエチルアンモニウム塩4.4g(0.01モル)とN,N-ジエチル-4-ニトロソアニリン1.8g(0.01モル)の混合物をメタノール100mlに溶かし、加熱還流6時間した。後反応液に酢酸カリウム5gをメタノール20mlに溶かした液を加え、加熱後放冷し、析晶物を採取し、メタノールで洗浄した後乾燥した。収量は、3.8g(71%)であった。

$\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_3\text{OH}}$ 693nm $\lambda_{\text{max}}^{\text{H}_2\text{O}}$ 735nm

実施例 3.

2-(4-スルホフェニルカルバモイル)-1,

2-(3-スルホフェニルカルバモイル)-1-ナフトールトリエチルアンモニウム塩4.4g(0.01モル)とN,N-ジメチル-4-ニトロソ-3-スルホプロボキシアニリン2.9g(0.01モル)とトリエチルアミン1.01g(0.01モル)の混合物をメタノール100mlに溶かし、加熱還流2時間した。後、反応液に酢酸カリウム5gをメタノール20mlに溶かした液を加え、加熱後放冷し、析晶物を採取し、メタノールで洗浄した後乾燥した。収量は6.0g(87%)であった。

$\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_3\text{OH}}$ 706nm. $\lambda_{\text{max}}^{\text{H}_2\text{O}}$ 735nm

実施例 5.

2-(3-ピリジルカルバモイル)-1,4-ナフトキノン-4-{2-スルホプロボキシ-4-(N,N-ジエチル)アミノフェニル}イミン-カリウム塩

2-(3-ピリジルカルバモイル)-1-ナフトール2.6g(0.01モル)とN,N-ジエチル-4-ニトロソ-3-スルホプロボキシアニリン

4-ナフトキノン-4-{2-メチル-4-(N-エチル-N-スルホエチル)アミノフェニル}イミン-ジカリウム塩の合成:

2-(4-スルホフェニルカルバモイル)-1-ナフトールトリエチルアンモニウム塩4.4g(0.01モル)と3-メチル-4-ニトロソ-N-スルホエチルアニリン2.72g(0.01モル)とトリエチルアミン1.01g(0.01モル)の混合物をエタノール150mlに溶かし、加熱還流6時間した。後、反応液に酢酸カリウム5gを加え、加熱後放冷し、析晶物を採取し、メタノールで洗浄した後、乾燥した。収量は5.8g(86%)であった。

$\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_3\text{OH}}$ 700nm. $\lambda_{\text{max}}^{\text{H}_2\text{O}}$ 710nm

実施例 4.

2-(3-スルホフェニルカルバモイル)-1,4-ナフトキノン-4-{2-スルホプロボキシ-4-(N,N-ジメチル)アミノフェニル}イミン-ジカリウム塩の合成:

3.0g(0.01モル)とトリエチルアミン1.01g(0.01モル)の混合物をメタノール100mlに溶かし、加熱還流1.5時間した。後、反応液に酢酸カリウム10gを加え、加熱後放冷し、析晶物を採取し、メタノールで洗浄した後乾燥した。収量は、4.9g(82%)であった。

$\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_3\text{OH}}$ 725nm. $\lambda_{\text{max}}^{\text{H}_2\text{O}}$ 690nm

なお、比較例として、実施例3.に於てA)トリエチルアミンを0.02モル使用したとき、B)トリエチルアミンを使用しなかったとき、の2例を試みたところ、A)の場合、目的の染料は生成するが極く微量であった。又、B)の場合、目的の染料は生成しなかった。

以上に述べたように、本発明の製造法は、非常に高収率で目的の染料が合成できることがわかる。このことが、後処理の簡便化につながり、スケールアップが可能になり大巾なコストダウンにつながる、また応用範囲が広いこと等の多くの利点をもつ有力な一般的製造法である。